TARTU ÜLIKOOL
teaduskool

Основные реакции наиболее часто встречающихся в олимпиадных задачах элементов

Õppevahend TÜ teaduskooli õpilastele

Tartu 2019

Задача этого учебного материала ознакомить читателя с типовыми реакциями наиболее распространённых в олимпиадных задачах химических элементов и их соединений.

IA ГРУППА

IA группу образуют литий, натрий, калий, рубидий, цезий и франций. За исключением цезия, имеющего золотистый оттенок, элементы этой группы серебристого цвета. Все они мягкие металлы, которые очень легко окисляются на воздухе, приобретая тёмный оттенок. Металлы IA группы часто называют щелочными металлами, по названию их гидроксидов – щелочей, являющихся очень сильными основаниями. У щелочных металлов на внешнем слове только один электрон, расположенный на s-орбитали. Для достижения более стабильной электронной конфигурации, когда внешний слой полностью заполнен электронами (такая конфигурация присуща благородным газам), щелочные металлы отдают единственный электрон со своего внешнего слоя.

Химические свойства у всех щелочных металлов схожи – они очень активно реагируют с водой, кислотами и многими другими веществами. В реакциях они выступают в роли восстановителей, их степень окисления в соединениях I.

В природе щелочные металлы существуют только в виде соединений.

Натрий содержится в каменной соли ($NaCl$), в соли Глаубера ($Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$), в криолите (Na_3AlF_6) и в других минералах.

Калий содержится в сильвине (KCl) и в карналлите ($KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$).

Литий можно найти в минералах сподумен ($AlLi[Si_2O_6]$) и амблигонит ($AlLiF(PO_4)$).

Получение:

Литий и натрий получают электролизом их расплавленных хлоридов:

$$2LiCl = 2Li + Cl_2 \qquad 2NaCl = 2Na + Cl_2$$

Калий получают при реакции металлического натрия с расплавленным хлоридом калия или с гидроксидом калия: $Na + KCl = NaCl + K$ $Na + KOH = NaOH + K$

Так же возможно получение менее активных щелочных металлов при реакции их расплавленных хлоридов с более активными металлами: $2RbCl + Ba = BaCl_2 + 2Rb$

Обнаружение в составе соединений:

Чтобы обнаружить щелочной металл в соединении применяют пирохимический анализ, при котором содержание металла определяется по цвету пламени при горении соли этого металла:

Металл	Li	Na	K	Rb	Cs
Цвет пламени	Красный	Жёлтый	Красноватый	Фиолетовый	Синий

Соединения:

Гидроксиды щелочных металлов это белые твёрдые тела, которые хорошо растворяются в воде.

Гидроксиды щелочных металлов получают при реакции чистого щелочного металла или его оксида с водой:

$$Na+2H_2O=2NaOH+H_2 \quad Na_2O+H_2O=2NaOH$$

Так же возможно получение гидроксидов щелочных металлов при гидролизе растворов их галогенидов: $2NaCl+2H_2O=2NaOH+Cl_2+H_2$

При реакции гидроксидов щелочных металлов с кислотами происходит реакция нейтрализации.

Гидроксиды щелочных металлов могут связывать углекислый газ из воздуха, из-за чего в растворе гидроксида при длительном контакте с воздухом образуются карбонаты: $2NaOH+CO_2=Na_2CO_3+H_2O$

Если углекислого газа в достатке, образуются гидрокарбонаты:

$$Na_2CO_3+CO_2+H_2O=2NaHCO_3$$

При реакции с водородом щелочные металлы образуют ионные гидриды:

$$2Na+H_2=2NaH \qquad 2K+H_2=2KH$$

Гидриды активно реагируют с водой: $NaH+H_2O=NaOH+H_2$, $RbH+H_2O=RbOH+H_2$

Мелкозернистый порошок гидрида натрия может самовоспламениться даже во влажном воздухе.

Гидриды – это очень сильные восстановители. Например при обработке гидрида натрия раствором аммиака происходит реакция: $NaH+NH_3=NaNH_2+H_2$

Литий – **единственный** из щелочных металлов при нагревании с азотом образует нитриды: $6Li+N_2=2Li_3N$

Также при нагревании с графитом, литий образует карбиды: $2Li+2C=Li_2C_2$

Все щелочные легко окисляются. Независимо от количества кислорода, в реакции кислорода с литием образуется оксид: $4Li+O_2=2Li_2O$

При реакции кислорода с натрием, если кислорода в избытке, образуется пероксид: $2Na+O_2=Na_2O_2$

Другие щелочные металлы образуют при реакции с кислородом (в избытке) надпероксиды:

$$K+O_2=KO_2 \qquad Ba+O_2=BaO_2 \qquad Rb+O_2=RbO_2$$

Такая разница в реакциях с кислородом обусловлена разницей в размерах различных атомов щелочных металлов. Так самый маленький радиус атома среди щелочных металлов – у атома лития. Он образует обычный оксид, т.к два атома лития примерно равны по размерам атому кислорода. А размер атома, допустим, калия, уже намного больше и равен по размерам примерно двум атомам кислорода. Поэтому он образует надпероксид.

Все бинарные оксиды щелочных металлов имеют свойства оснований и при реакции с водой образуют гидроксиды:

$$Li_2O+H_2O=2LiOH \qquad Na_2O_2+2H_2O=2NaOH+H_2O_2$$

$$2KO_2+2H_2O=2KOH+H_2O_2+O_2$$

Обычные оксиды можно получить при нагревании щелочного металла в среде с ограниченным количеством кислорода или при термическом разложении супероксида или надпероксида:

$$4KO_2=2K_2O+3O_2 \qquad 2Na_2O_2=2Na_2O+O_2$$

Супероксид калия применяют в системах жизнеобеспечения для связывания углекислого газа из воздуха и производства кислорода:

$$4KO_2+2CO_2=2K_2CO_3+3O_3\,,\ K_2CO_3+CO_2+H_2O=2KHCO_3$$

В реакциях с галогенами щелочные металлы образуют галогениды:

$$2K+Cl_2=2KCl$$

В реакции с серой образуются сульфиды: $2Na+S=Na_2S$, $2K+S=K_2S$

При реакции с кислотами образуется соответствующая кислоте соль и выделяется водород:

$$2K+2HClO_3=2KClO_3+H_2 \qquad 2Na+H_2SO_4=Na_2SO_4+H_2$$

IIA ГРУППА

Входящие во вторую группу металлы часто называют щелочноземельными металлами, однако в действительно истинными щелочноземельными металлами являются только кальций, стронций, барий и радий. У элементов второй группы на внешнем слое два электрона, которые эти элементы легко отдают. Степень окисления в их соединениях +II.

В сравнении с щелочными металлами, элементы IIA группы менее активны и более тверды. Им так же свойственен серебристый окрас и они тоже темнеют при контакте с воздухом из-за окисления.

Нахождение:

Самые распространённые металлы IIA группы это кальций и магний. Магний содержится в доломите ($CaCO_3 \cdot MgCO_3$), кальция же много в известняке $(CaCO_3)$ Бериллий встречается в виде минерала берилла ($Be_3Al_2(SiO_3)_6$).

Кальций, стронций и барий добывают электролизом их расплавленных хлоридов:

$CaCl_2 = Ca + Cl_2$ $BaCl_2 = Ba + Cl_2$ $SrCl_2 = Sr + Cl_2$

Обнаружение в составе соединений:

Чтобы обнаружить металл IIA группы в соединении так же применяют пирохимический анализ:

Элемент	Ca	Sr	Ba
Цвет пламени	кирпично-красный	карминно-красный	желтовато-зеленый

Соединения:

За исключением бериллия, металлы IIA группы образуют ионные гидриды: $Mg + H_2 = MgH_2$, при реакции которых с водой образуется соответствующий металлу гидроксид и выделяется водород $BaH_2 + 2H_2O = Ba(OH)_2 + 2H_2$.

Все металлы IIA группы реагируют с галогенами, образуя галогениды: $Be + Cl_2 = BeCl_2$. Их галогениды можно также получить при реакции с галогеноводородными кислотами: $Ba + 2HBr = BaBr_2 + H_2$.

За исключениям бария, металлы IIA группы образуют обычные оксиды. Барий же образует пероксид. Стоит заметить, что возможно синтезировать пероксиды магния и кальция, однако в простой реакции этих металлов с кислородом пероксидов не возникает. Оксиды металлов IIA группы можно получить также при термическом разложении карбонатов:

$2Ca + O_2 = 2CaO$ $Ba + O_2 = BaO_2$ $MgCO_3 = MgO + CO_2$

Все пероксиды металлов IIA группы являются сильными окислителями и разлагаются образуя оксиды: $2MgO_2 = 2MgO + O_2$

При реакции оксидов с водой образуются гидроксиды. Гидроксид бериллия имеет амфотерные свойства, все остальные гидроксиды являются основными, причём чем ниже в группе располагается металл IIA группы, тем более сильное основание его гидроксид.

$$CaO + H_2O = Ca(OH)_2 .$$

При комнатной температуре бериллий и магний не реагируют с водой, из-за образующейся малорастворимой гидроксидной плёнки.

При нагревании металлов IIA группы с азотом, образуются нитриды:

$$3Mg+N_2=Mg_3N_2 \qquad 3Be+N_2=Be_3N_2$$

Их нитриды реагируют с водой, образуя гидроксид и аммиак:

$$Ba_3N_2+6H_2O=3Ba(OH)_2+2NH_3$$

При реакции с не окисляющими кислотами образуются соответствующая кислоте соль и выделяется водород: $Ca+H_2SO_4=CaSO_4+H_2$

При реакции с серой образуются сульфиды: $Ca+S=CaS$

КИСЛОРОД

Кислород – активный неметалл, который по своей электронегативности уступает только фтору. Основная степень окисления: −II, однако встречаются и исключения, например Na_2O_2 – пероксид натрия (с.о. −I), H_2O_2 – пероксид водорода (с.о. −I), KO_2 – пероксид калия (с.о. −1/2) и некоторые фториды кислорода, такие как OF_2 – дифторид кислорода (с.о. II) и O_2F_2 – дифторид дикислорода (с.о. I).

В виде простого вещества O_2 относительно стабилен из-за двойной связи и маленьких размеров. Это является причиной того, что химическая активность кислорода значительно меньше, чем можно было ожидать из-за его электронегативности. При нагревании кислород реагирует почти со всеми простыми веществами.

Кислород можно получить при нагревании некоторых соединений:

$$2KNO_3 \xrightarrow{t^\circ C} 2KNO_2+O_2 \qquad 2KClO_3 \xrightarrow{t^\circ C,kat} 2KCl+3O_2 \qquad 2KMnO_4 \xrightarrow{t^\circ C} K_2MnO_4+MnO_2+O_2$$

$$2BaO_2 \overset{700^\circ C}{=} 2BaO+O_2$$

А также при разложении перекиси водорода:

$$2H_2O_2 \rightarrow 2H_2O+O_2$$

Для кислорода свойственно образовывать бинарные соединения – оксиды. Оксиды и пероксиды металлов IA и IIA белые. Различные цвета встречаются среди оксидов d-металов и среди оксидов элементов других A-групп. Из оксидов неметаллов, оксиды углерода, азота и серы, а также часть оксидов галогенов встречаются в газообразном состоянии. Оксиды кремния, фосфора, бора, мышьяка и некоторые из оксидов галогенов не являются газами.

Реакции получения оксидов:

Металл/неметалл+кислород:

$2Na+O_2=Na_2O_2$ (пероксид натрия) $\qquad 2Cu+O_2=2CuO \qquad 2Mg+O_2=2MgO$

$K+O_2=KO_2$ (надпероксид калия) $\qquad 4P+5O_2=P_4O_{10} \qquad S+O_2=SO_2$

Помните! Среди ионных соединений с кислородом (в IA и IIA группах) различают: оксид-ионы O^{2-} (CaO, K_2O, MgO), пероксид-ионы O_2^{2-} (BaO_2, Na_2O_2) и надпероксид-ионы O_2^- (KO_2, RbO_2).

Оксиды образуются при нагревании бинарных соединений в присутствии кислорода:

$$2CuS+3O_2 \overset{t^\circ C}{=} 2CuO+2SO_2$$

И при термическом разложении нитратов, нитритов и карбонатов (но не карбонатов щелочных металлов):

$$CaCO_3 \overset{t^\circ C}{=} CaO+CO_2 \qquad 2Cu(NO_3)_2 \overset{t^\circ C}{=} 2CuO+4NO_2+O_2$$

$$NH_4NO_2 \overset{t^\circ C}{=} N_2+2H_2O$$

Также при нагревании разлагаются на оксиды часть гидроксидов (**но только НЕ гидроксиды щелочных металлов начиная с натрия)** и кислот:

$$4HNO_3=4NO_2+O_2+2H_2O \qquad Ca(OH)_2=CaO+H_2O$$

$$2Al(OH)_3=Al_2O_3+3H_2O$$

С водой среди оксидов активно реагируют основные и кислотные оксиды. Нейтральные и амфотерные оксиды с водой **НЕ** реагируют:

$Al_2O_3+H_2O=$ Не реагирует $\qquad SO_3+H_2O=H_2SO_4 \qquad CaO+H_2O=Ca(OH)_2$

При реакции **сильно-основных** оксидов (оксиды щелочных/щелочноземельных металлов) с водой образуются **гидроксиды.**

Слабо-основные оксиды (например MnO, FeO и CuO) с водой не реагируют.

При реакции **кислотных** оксидов (но не SiO_2) с водой образуются **кислоты**.

Основные оксиды реагируют с **кислотами**, образуя соли:

$$CaO+H_2SO_4=CaSO_4+H_2O$$

Кислотные оксиды реагируют с **основаниями** образуя соли:

$$SO_3+2NaOH=Na_2SO_4+H_2O$$

Амфотерные оксиды реагируют при нагревании как с **основаниями**, так и с **кислотами**:

$$Al_2O_3+6HCl \overset{t^\circ C}{=} 2AlCl_3+3H_2O$$

Al_2O_3+конц. $2NaOH+3H_2O \overset{t^\circ C}{=} 2Na_3[Al(OH)_6]$ (комплексное соединение)

Известные амфотерные оксиды: Al_2O_3 и ZnO.

Некоторые оксиды, в которых у второго элемента степень окисления выше обычной, могут проявлять сильные окислительные свойства. Например PbO_2 и MnO_2:

$$PbO_2+4HCl=PbCl_2+Cl_2+2H_2O$$

СЕРА

Сера – это относительно активный неметалл, который может выступать в реакциях как восстановитель, так и как окислитель. Основные степени окисления серы: **-II, 0, II, IV, VI.**

В качестве простого вещества сера встречается в виде нескольких аллотропов, самые стабильные из которых состоят из молекул S_8. В виде простого вещества практически нерастворима в воде и не реагирует с ней.

Встречается в природе в чистом виде; в лаборатории можно получить в ходе реакции:

$$2H_2S+SO_2=3S+2H_2O$$

Сера ведёт себя как **окислитель** при нагревании с **некоторыми металлами**, а также с **малоактивными неметаллами**.

$$H_2+S=H_2S \qquad Cu+S \xrightarrow{t°C} CuS \qquad Fe+S \xrightarrow{t°C} FeS$$

Сера ведёт себя как восстановитель при нагревании с **активными неметаллами**, а также в реакциях с **сильными окислителями**:

$$S+O_2=SO_2 \qquad S+2Cl_2=SCl_4$$

$$S+2\text{konts.}H_2SO_4=3SO_2+2H_2O \qquad 3S+2KClO_3=2KCl+3SO_2$$

Диоксид серы SO_2 – сильно-пахнущий ядовитый газ с кислотными свойствами, крайне стабилен термически. Возникает при горении серы. В лаборатории получают при добавлении концентрированной серной кислоты к сульфитам:

$$K_2SO_3+2\text{конц.}H_2SO_4=2KHSO_4+SO_2+H_2O$$

Преобладают восстановительные свойства: $SO_2+Cl_2=SO_2Cl_2$

Сернистая кислота H_2SO_3 – нестабильная кислота, которая распадается при нагревании:

$$H_2SO_3 \xrightarrow{t°C} H_2O+SO_2$$

Сернистая кислота легко окисляется, медленно переходя в серную кислоту уже при воздействии кислорода из воздуха: $2H_2SO_3+O_2=2H_2SO_4$

Однако же при наличии сильных восстановителей, например HI или H_2S выступает как окислитель:

$$H_2SO_3+2H_2S=3S+3H_2O$$

Триоксид серы SO_3 – сильный окислитель, который получают окислением SO_2 при очень высокой температуре и использовании в качестве катализатора Pt или V_2O_5.

Серная кислота H_2SO_4 – вискозная маслянистая жидкость. Концентрированная серная кислота – это очень сильный окислитель. В окислительно-восстановительных реакциях она переходит в формы SO_2, S или H_2S. Чем активней участвующий в такой реакции металл и чем выше температура, тем ниже степень окисления серы в получившемся продукте. Например:

$$4Zn + 5\,\text{конц.}\,H_2SO_4 \xrightarrow{t^\circ C} 4ZnSO_4 + H_2S + 4H_2O$$
$$Cu + 2\,\text{конц.}\,H_2SO_4 = CuSO_4 + SO_2 + 2H_2O$$

Концентрированная серная кислота также окисляет при нагревании многие неметаллы, например Br^- и I^- в свободные галогены:

$$C + 2\,\text{конц.}\,H_2SO_4 = CO_2 + 2SO_2 + 2H_2O$$
$$2KI + \text{конц.}\,2H_2SO_4 = I_2 + K_2SO_4 + SO_2 + 2H_2O$$

В реакциях разбавленной серной кислоты с металлами в качестве окислителя выступает H^+ ион:

$$Ca + \text{разб.}\,H_2SO_4 = CaSO_4 + H_2$$

Сульфид диводорода H_2S – очень сильный восстановитель. Это ядовитое соединение со свойственным запахом тухлых яиц.

$$H_2S + Br_2 = 2HBr + S \qquad H_2S + H_2O_2 = S + 2H_2O$$

Тиосерная кислота $H_2S_2O_3$ – относительно сильная кислота, которая при нормальных условиях крайне нестабильна. Соли тиосерной кислоты применяются в фотографии, медицине, а также в йодометрии. У тиосульфатов преобладают восстановительные свойства, однако могут встречаться и окислительные.

Как восстановитель: $Na_2S_2O_3 + 4Cl_2 + 5H_2O = 2NaHSO_4 + 8HCl$

Тиосульфаты получают при кипячении сульфитов в растворе серы:

$$Na_2SO_3 + S = Na_2S_2O_3$$

Легко разлагаются:

$$Na_2S_2O_3 + 2HCl = S + SO_2 + 2NaCl + H_2O \quad Na_2S_2O_3 + H_2SO_4 = H_2O + SO_2 + S + Na_2SO_4$$

Тиосульфат натрия применяется в йодометрии:

$$2Na_2S_2O_3 + I_2 = Na_2S_4O_6 + 2NaI \text{ (тетратионат натрия).}$$

КРЕМНИЙ

Кристаллический кремний – это серебристое, с металлическим блеском, твёрдое, но ломкое вещество. Аморфный кремний – это коричневатый порошок. Основной минерал, содержащий кремний – это SiO_2, основной компонент песка. Плотность кремния в жидком состоянии больше, чем в твёрдом. При комнатной температуре – кремний химически пассивный полупроводник.

Кремний получают из диоксида кремния при высокой температуре: $SiO_2+C=Si+2CO$ или используя магний в качестве восстановителя: $SiO_2+2Mg=2MgO+Si$

В реакций выступает, в основном, в качестве **восстановителя**.

При комнатной температуре реагирует только с фтором: $Si+2F_2=SiF_4$

При реакции галогенидов кремния с водой образуется метакремниевая кислота:

$$SiCl_4+3H_2O=H_2SiO_3+4HCl$$

При очень высоких температурах реагирует с углеродом и азотом:

$$Si+C=SiC \qquad 2N_2+3Si=Si_3N_4$$

Кремний активно реагирует с щелочами, образуя силикаты:

$$Si+H_2O+2KOH=K_2SiO_3+2H_2 \text{ или } Si+4KOH=K_4SiO_4+2H_2$$

Кремний реагирует также со смесью азотной и фтороводородной кислот:

$$3Si+4HNO_3+18HF=3H_2SiF_6+4NO+8H_2O$$

Гексафторокремниевую кислоту можно получить также в реакции:

$$SiF_4+2HF=H_2SiF_6$$

Соли гексафторокремниевой кислоты получают в реакциях с фторидами активных металлов:

$$2NaF+SiF_4=Na_2SiF_6$$

В реакциях с активными металлами кремний выступает в качестве окислителя; образуются силициды:

$$2Mg+Si=Mg_2Si$$

Кремний образует гидрид SiH_4:

1) При реакции галогенидов кремния с алюмогидридом лития:

$$SiCl_4+LiAlH_4=SiH_4+LiCl+AlCl_3$$

2) При разложении силицидов (с.о. кремния -IV) кислотами или основаниями:

$$Mg_2Si+4HCl=SiH_4+2MgCl_2$$

SiH_4 воспламеняется в воздухе: $SiH_4+2O_2=SiO_2+2H_2O$, в основной среде образует силикаты: $SiH_4+2KOH+H_2O=K_2SiO_3+4H_2$.

При реакции щелочей с расплавленным SiO_2 образуются силикаты. Силикаты также образуются при реакции твёрдого диоксида кремния с концентрированными щелочами, однако такие реакции протекают медленней:

$$SiO_2+4NaOH \xrightarrow{t^\circ C} Na_4SiO_4+2H_2O \text{ или } SiO_2+2NaOH \xrightarrow{t^\circ C} Na_2SiO_3+H_2O$$

Силикаты можно получить также в реакциях солей с расплавленным диоксидом кремния. В таком случае проявляются его кислотные свойства, выделяющийся в таких реакциях газ – это входившее в анион соли соединение:

$$CaCO_3+SiO_2 \overset{t^\circ C}{=} CaSiO_3+CO_2\uparrow$$

$$2K_2SO_4+2SiO_2+C \overset{t^\circ C}{=} 2Na_2SiO_3+2SO_2\uparrow+CO_2\uparrow$$

АЗОТ

Азот – это типичный неметаллический элемент, который по своей электронегативности уступает лишь кислороду и фтору, и сравним с хлором. Обычно образует соединения, в которых образует 3 химические связи. Исключением являются соединения аммония, где у азота 4 связи. Из природных минералов, содержащих азот, важнейшими являются чилийская селитра ($NaNO_3$), индийская селитра (KNO_3) и норвежская селитра ($Ca(NO_3)_2$).

В виде простого вещества азот является бесцветным газом без запаха. N_2 инертное и, благодаря своей тройной связи, исключительно стабильное соединение.

В лаборатории азот получают при нагревании NH_4NO_2: $NH_4NO_2=N_2+2H_2O$

Ещё реакции с соединениями азота:

$$(NH_4)_2Cr_2O_7 \xrightarrow{t^\circ C} Cr_2O_3+N_2+4H_2O \qquad 3CuO+2NH_3 \xrightarrow{t^\circ C} N_2+3Cu+3H_2O$$

$$2N_2O \xrightarrow{t^\circ C} 2N_2+O_2 \qquad NaN_3 \xrightarrow{t^\circ C} 2Na+3N_2$$

Связывание азота из простого вещества в другие соединения – очень сложная процедура. Для этого разработаны различные методы, например:

- Процесс Габера: $N_2+3H_2 \overset{t^\circ C,\ kat}{=} 2NH_3$
- Цианамидный метод:

$$CaC_2+N_2 \xrightarrow{t^\circ C} C+CaCN_2 \qquad CaCN_2+3H_2O \xrightarrow{t^\circ C} CaCO_3+2NH_3$$

При высокой температуре азот окисляет многие другие неметаллы, образуя **нитриды** (с.о. азота -III):

$$3Mg+N_2=Mg_3N_2 \qquad 2B+N_2=2BN \qquad 3H_2+N_2=2NH_3$$

При реакции нитрида **активного металла** с водой образуются **гидроксид** и **аммиак**:

$$Li_3N+3H_2O=3LiOH+NH_3$$

При реакции нитрида **активного неметалла** с водой образуются **кислота** и **аммиак**:

$$NCl_3+3H_2O=3HClO+NH_3$$

Нитриды **амфотерных** и **менее активных неметаллов** химически стабильны и с водой не реагируют.

Аммиак NH_3 – газ с едким будоражащим запахом. Аммиак очень хорошо растворяется в воде. Также аммиак это хороший донор электронной пары и один из типичных лигандов в комплексных соединениях:

$$CuSO_4+4NH_3\cdot H_2O=[Cu(NH_3)_4]SO_4+4H_2O$$

При реакции с кислотами и кислотными оксидами образует аммонийные соли:

$$NH_3+HBr=NH_4Br$$

Аммонийные соли разлагаются при нагревании: $NH_4Cl \xrightarrow{t^\circ C} NH_3+HCl$

Аммиак медленно окисляется при воздействии кислорода:

$$4NH_3+3O_2 \overset{t^\circ C}{=} 2N_2+6H_2O$$

Аммиак – это хороший восстановитель:

$$2NH_3+2CrO_3=N_2+Cr_2O_3+3H_2O \qquad 2NH_3+3CuO=N_2+3Cu+3H_2O$$

$$8NH_3+3Br_2=N_2+6NH_4Br$$

Гидразин N_2H_4 – воспламеняющаяся в воздухе, бесцветная въедающаяся жидкость. В сравнении с аммиаком является более слабым основанием, однако выступает в роли донора двух электронных пар.

Получение: $2NH_3+NaClO=N_2H_4+NaCl+H_2O$

Гидразин – это сильный восстановитель:

$$N_2H_4+H_2O_2=N_2+4H_2O \qquad N_2H_4+CuSO_4=N_2+Cu+H_2SO_4$$

Оксид диазота N_2O – бесцветный газ с приятным запахом. Не реагирует с водой, при вдыхании действует на мозг, вызывая эйфорию, за что прозван «веселящим газом».

В смеси с водородом взрывоопасен: $N_2O+H_2=N_2+H_2O$. Это свойство применяется гоночными автомобилями для ускорения (т.н «нитро»).

В лабораториях получают из нитрата аммония: $NH_4NO_3 \xrightarrow{t^oC} N_2O + 2H_2O$

Слабый окислитель, при наличии более сильных окислителей сам выступает восстановителем:

$$2N_2O + S = SO_2 + 2N_2$$

$$5N_2O + 8KMnO_4 + 7H_2SO_4 = 5Mn(NO_3)_2 + 3MnSO_4 + 4K_2SO_4 + 7H_2O$$

Оксид азота NO – бесцветный ядовитый газ, является нейтральным оксидом с непарным количеством электронов. Его можно рассматривать как радикал.

Получение в промышленности: $N_2 + O_2 \xrightarrow{t^oC,\ Pt} 2NO$

$4NH_3 + 5O_2 \xrightarrow{t^oC, Pt} 4NO + 6H_2O$

Получение в лаборатории: $3Cu +$ разб. $8HNO_3 = 3Cu(NO_3)_2 + 2NO + 4H_2O$

Окисляется почти мгновенно даже при контакте с кислородом воздуха. При реакции с Cl_2 возникает хлорид нитрозила: $2NO + Cl_2 = 2NOCl$.

В присутствии восстановителей может проявлять и окислительные свойства:

$$2NO + 2H_2S = N_2 + 2S + 2H_2O$$

Диоксид азота NO_2 – красновато-коричневый ядовитый газ (в виде жидкости коричневато-жёлтый), с непарным количеством электронов, поэтому его тоже можно рассматривать как радикал. Химически активный и реагирует даже с холодной водой: $2NO_2 + H_2O = HNO_2 + HNO_3$

В горячей воде образовавшаяся азотистая кислота разлагается и образуется NO:

$$3NO_2 + H_2O = 2HNO_3 + NO$$

В лаборатории NO_2 получают реакцией: $Cu +$ разб. $4HNO_3 = Cu(NO_3)_2 + 2NO_2 + H_2O$

Возникает также при нагревании нитратов средне- или малоактивных металлов:

$2Pb(NO_3)_2 \xrightarrow{t^oC} 4NO_2 + 2PbO + O_2$ $\qquad$ $S +$ конц. $6HNO_3 = H_2SO_4 + 6NO_2 + 2H_2O$

Диоксид азота – это сильный окислитель:

$$2S + 2NO_2 = 2SO_2 + N_2 \qquad 8K + 2NO_2 = 4K_2O + N_2$$

$$SO_2 + NO_2 = SO_3 + NO \qquad 2KI + 2NO_2 = I_2 + 2KNO_2$$

Азотистая кислота HNO_2 – нестабильная кислота, которая существует лишь в водных растворах. Разлагается при нагревании:

$$3HNO_2 = HNO_3 + 2NO + H_2O$$

Соли азотистой кислоты – стабильней, поэтому азотистую кислоту часто получают из них:

$$KNO_2+HCl=HNO_2+KCl \qquad AgNO_2+HCl=HNO_2+AgCl$$

В лабораторных условиях азотистую кислоту получают из нитратов активных металлов, получая сначала соответствующий нитрит, а потом кислоту:

$$2KNO_3 \xrightarrow{t^oC} 2KNO_2+O_2 \quad KNO_2+HCl=HNO_2+KCl$$

Нитриты – в первую очередь восстановители. Они окисляются до нитрат-ионов:

$$2KMnO_4+5NaNO_2+3H_2SO_4=2MnSO_4+5NaNO_3+K_2SO_4+3H_2O$$

$$NaNO_2+PbO_2+H_2SO_4=NaNO_3+PbSO_4+H_2O \qquad HNO_2+Br_2+H_2O=HNO_3+2HBr$$

В присутствии же восстановителей выступают как окислители, возникает NO:

$$2NaNO_2+2KI+2H_2SO_4=I_2+2NO+K_2SO_4+Na_2SO_4+2H_2O$$

$$Na_2S+2NaNO_2+2H_2SO_4=S+2NO+2Na_2SO_4+2H_2O$$

Азотная кислота HNO_3 – бесцветная дымящаяся жидкость, обычно имеет желтоватый цвет из-за возникающего NO_2: $4HNO_3=4NO_2+O_2+2H_2O$.

В водном растворе сильная кислота.

Реагирует с основаниями и основными оксидами:

$$BaO+2HNO_3=Ba(NO_3)_2+H_2O \qquad NaOH+HNO_3=NaNO_3+H_2O$$

Азотная кислота это сильный окислитель. В зависимости от концентрации кислоты восстанавливается до: NO_2, NO, N_2O, N_2, NH_3.

При концентрированной HNO_3 возникает NO_2:

$$Cu+\text{конц.}\,4HNO_3=Cu(NO_3)_2+2NO_2+H_2O$$

Сильно разбавленная HNO_3 восстанавливается при наличии активных восстановителей до NH_4^+:

$$4Mg+\text{очень разб.}\,10HNO_3=4Mg(NO_3)_2+NH_4NO_3+3H_2O$$

Немного разбавленная HNO_3 восстанавливается до NO.

Продукты таких реакций зависят также от активности металла: в реакциях с активными металлами возникают продукты с более низкими степенями окисления. В концентрированной азотной кислоте теряют свою активность такие металлы как Fe, Al, Cr, Mn, Ni и др.

Концентрированная азотная кислота окисляет и многие сложные вещества:

$$H_2S+\text{к.}\,2HNO_3=S+2NO_2+2H_2O$$

$$FeO + к.4HNO_3 = Fe(NO_3)_3 + NO_2 + 3H_2O$$

$$PbS + к.8HNO_3 \xrightarrow{t^\circ C} PbSO_4 + 8NO_2 + 4H_2O$$

Нитраты разлагаются при нагревании по разному:

- Активные металлы, находящиеся в ряду активности металлов левее магния, разлагаются на кислород и нитрит:

$$2NaNO_3 \xrightarrow{t^\circ C} 2NaNO_2 + O_2$$

- При нагревании большинства металлов (от магния до меди) возникает оксид металла, кислород и NO_2:

$$2Cu(NO_3)_2 \xrightarrow{t^\circ C} 2CuO + 4NO_2 + O_2$$

- При нагревании нитратов крайне малоактивных металлов (например благородных металлов или ртути) – образуется чистый металл, кислород и NO_2:

$$2AgNO_3 \xrightarrow{t^\circ C} 2Ag + NO_2 + O_2$$

Заметим, что при нагревании нитратов возникает кислород и NO_2, следовательно нитраты ведут себя как окислители даже при нагревании:

$$MnO_2 + KNO_3 + 2KOH \xrightarrow{t^\circ C} K_2MnO_4 + KNO_2 + H_2O$$

$$H_2C_2O_4 + KNO_3 = 2CO_2 + H_2O + KNO_2$$

$$4Zn + KNO_3 + 7KOH \xrightarrow{t^\circ C} 4K_2ZnO_2 + NH_3 + 2H_2O$$

ФОСФОР

Фосфор находится в одной группе с азотом. Его основная степень окисления в соединениях V. В соединениях, где его степень окисления меньше V выступает как **восстановитель**.

В качестве простого вещества имеет несколько аллотропов. Самые известные из них это белый фосфор (P_4) и красный фосфор ($P_{2\infty}$). Белый фосфор возникает при конденсации паров фосфора. Он легко окисляется и может воспламениться даже если его просто резать ножом. Красный фосфор имеет слоистую структуру и возникает при нагревании белого фосфора без доступа кислорода. Он намного более стабилен, чем белый фосфор.

В промышленности фосфор добывают реакцией:

$$Ca_3(PO_4)_2 + 3SiO_2 + 5C \xrightarrow{1500^\circ C} P_2 + 5CO + 3CaSiO_3$$

Фосфор выступает восстановителям в реакциях с галогенами, кислородом, серой, а также горячей концентрированной серной и азотной кислотами. Если

окислителя достаточно, приобретает степень окисления P(V), если окислителя мало, то степень окисления P(III):

$$2P+3Cl_2=2PCl_3 \qquad 3P+5HNO_3+2H_2O=3H_3PO_4+5NO$$

$$6P+5KClO_3=5KCl+3P_2O_5$$

При реакции галогенидов фосфора с водой возникает кислота со соответствующей степенью окисления:

$$PCl_3+3H_2O=H_3PO_3+3HCl \qquad PCl_5+4H_2O=H_3PO_4+5HCl$$

При нагревании фосфора с металлами, возникают фосфиды:

$$3Mg+2P \xrightarrow{t^oC} Mg_3P_2 \qquad 3Na+P \xrightarrow{t^oC} Na_3P$$

Фосфин PH_3 – это очень ядовитый газ с запахом чеснока. Его водный раствор практически нейтрален.

Его получают при нагревании белого фосфора или фосфида в концентрированной щелочи:

$$4P+3KOH+3H_2O=3KH_2PO_2+PH_3 \qquad \text{или}$$
$$Ca_3P_2+6H_2O=3Ca(OH)_2+2PH_3$$

Фосфин – это **сильный восстановитель**:

$$PH_3+4I_2+4H_2O=H_3PO_4+8HI \qquad PH_3+2O_2=H_3PO_4$$

$$PH_3+4Cu(NO_3)_2+4H_2O=4Cu+H_3PO_4+8HNO_3$$

Гипофосфористая кислота H_3PO_2 – очень сильный восстановитель и средняя кислота, которая разлагается при нагревании: $3H_3PO_2 \xrightarrow{t^oC} PH_3+2H_3PO_3$

Оксиды фосфора:

Гексаоксид тетрафосфора P_4O_6 – белое кристаллическое вещество с неприятным запахом, при нагревании на воздухе воспламеняется: $P_4O_6+2O_2=P_4O_{10}$, при реакции с водой образуется фосфористая кислота:

$$P_4O_6+6H_2O=4H_3PO_3$$

Декаоксид тетрафосфора P_4O_{10} – белое твёрдое вещество, очень эффективный влагопоглотитель, который связывает воду как из соединений так и в простом виде.

P_4O_{10} связывает воду из серной кислоты: $6H_2SO_4+P_4O_{10}=6SO_3+4H_3PO_4$

При реакции с водой возникают фосфорные кислоты: $P_4O_{10}+2H_2O=4HPO_3$ (метафосфорная кислота) $P_4O_{10}+6H_2O=4H_3PO_4$ (ортофосфорная кислота)

Фосфористая кислота H_3PO_3 – бесцветное гигроскопическое (влагопоглощающее) твёрдое вещество, которое хорошо растворяется в воде. Является двухпротонной кислотой:

$$P_4O_6+8NaOH=4Na_2HPO_3+2H_2O$$

Достаточно сильный восстановитель, который легко окисляется:

$$2H_3PO_3+AgNO_3=Ag+2H_3PO_4+NO$$

Разлагается при нагревании: $4H_3PO_3 \xrightarrow{t^oC} PH_3+3H_3PO_4$

Фосфорная кислота H_3PO_4 – кислота средней силы, которая диссоциирует в три этапа. При нагревании происходит отделение воды, однако оксида не образуется: $H_3PO_4 \xrightarrow{t^oC} HPO_3+H_2O$

Фосфорная кислота не является окислителем; в лаборатории её получают реакцией белого фосфора с азотной кислотой. Реагирует с активными металлами. Также реагирует с основаниями и основными оксидами:

$$CaO+2H_3PO_4=Ca_3(PO_4)_2+3H_2O \qquad 3KOH+H_3PO_4=K_3PO_4+3H_2O$$

В воде растворимы фосфаты щелочных металлов, фосфаты аммония и дигидрофосфаты.

ГАЛОГЕНЫ

Неметаллы, окислительная активность которых уменьшается в группе сверху вниз. Фтор и хлор зеленоватые газы. Бром – это красновато-коричневая жидкость, а йод твёрдое чёрное вещество с металлическим блеском. Галогены – очень реакционно-активные неметаллы. Их химические свойства весьма схожи.

Фтор добывают при электролизе расплавленной смеси KHF_2+HF .

Хлор, бром и йод добывают в лаборатории с помощью окислителей из кислот:

$$MnO_2+4HCl=MnCl_2+Cl_2+2H_2O$$

или с помощью более активных галогенов из солей:

$$2NaBr+Cl_2=2NaCl+Br_2$$

При воздействии концентрированной H_2SO_4 HBr и HI окисляются, однако HF и HCl нет:

$$2HBr+к.H_2SO_4=Br_2+SO_2+2H_2O$$

При реакции галогенов с водой образуется галогеноватистая и галогеноводородная кислоты: $Cl_2+H_2O=HClO+HCl$, при этом равновесие в таких реакциях сильно смещено влево, за исключением фтора, который при комнатной температуре вытесняет кислород из воды: $2F_2+2H_2O=4HF+O_2$

При реакциях галогенов с щелочами в холодной среде образуется галогенид и гипогалогенит:

$$Cl_2+2KOH=KCl+KClO+H_2O$$

В горячей среде возникают галогенид и галогенат:

$$3Cl_2+6KOH \xrightarrow{t^oC} 5KCl+KClO_3+3H_2O$$

При реакции с металлами возникают галогениды:

$2Fe+3Cl_2=2FeCl_3$, однако $Fe+I_2=FeI_2$, т.к йод не настолько активен.

Соединения галогенов с кислородом являются сильными окислителями:

$$HClO+H_2S=HCl+H_2O+S$$

$$KClO_3+3KNO_2=3KNO_3+KCl$$

$$KClO_3+6KOH+3MnO_2=3K_2MnO_4+KCl+3H_2O$$

Восстановительные свойства галогенидов увеличиваются сверху вниз и становятся заметными в случае йода:

$$8HI+к.H_2SO_4=4I_2+H_2S+4H_2O$$

$$K_2Cr_2O_7+6KI+7H_2SO_4=Cr_2(SO_4)_3+3I_2+4K_2SO_4+7H_2O$$

При нагревании соли гипогалогенитов, галогенитов и галогенатов разлагаются:

Без катализатора: $3KClO \xrightarrow{t^oC} 2KCl+KClO_3$ $\quad$ $4KBrO_3 \xrightarrow{t^oC} KBr+3KBrO_4$

В присутствии катализатора (MnO_2) выделяется кислород:

$$2KClO \xrightarrow{t^oC} 2KCl+O_2 \qquad 2KBrO_3 \xrightarrow{t^oC} 2KBr+3O_2$$

При реакции галогенидов неметаллов с водой образуются галогеноводородные или галогеноватистая кислоты:

$$PBr_3+3H_2O=H_3PO_3+3HBr \qquad NCl_3+3H_2O=3HClO+NH_3$$

Реакции доказательства галогенид-ионов:

Реагент	Фторид-ион F^-	Хлорид-ион Cl^-	Бромид-ион Br^-	Йодид-ион I^-
$Pb(NO_3)_2$	PbF_2 Белый осадок	$PbCl_2$ Белый осадок	$PbBr_2$ Вязкий осадок	PbI_2 Жёлтый осадок
$AgNO_3$		$AgCl$ Белый осадок Растворяется в разбавленном растворе аммиака $[Ag(NH_3)_2]Cl$	$AgBr$ Желтоватый осадок Растворяется в концентрированном растворе аммиака $[Ag(NH_3)_2]Br$	AgI Жёлтый осадок Не растворяется в растворе аммиака

Использованная литература:

Karik, H., & Truus, K. (2003). Elementide keemia. Tallinn: Kirjastus Ilo.

Terje Raudseppa anorgaanilise keemia konspekt

Ahmetov, N. (1974). Anorgaaniline keemia. Tallinn: Valgus